

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE FOR FASTENING WAFER AND METHOD FOR WORKING THE WAFER

Publication number: JP2003206468

Publication date: 2003-07-22

Inventor: MITARAI YOSHIAKI

Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- international: *B01J7/00; B01J19/12; C06B43/00; C06D5/00; C09J7/02; C09J11/06; C09J201/00; H01L21/301; H01L21/304; B01J7/00; B01J19/12; C06B43/00; C06D5/00; C09J7/02; C09J11/02; C09J201/00; H01L21/02; (IPC1-7): C09J201/00; B01J7/00; B01J19/12; C06B43/00; C06D5/00; C09J7/02; C09J11/06; H01L21/301; H01L21/304*

- european:

Application number: JP20020007331 20020116

Priority number(s): JP20020007331 20020116

BEST AVAILABLE COPY

Report a data error here

Abstract of JP2003206468

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pressure-sensitive adhesive so improved that the pressure-sensitive adhesive has strong adhesion so as to easily fasten a wafer during working and, on the other hand, is made to be weakened in the adhesion so as to easily release the wafer after completion of the working, when the wafer comprising a semiconductor or the like is fastened by using the pressure-sensitive adhesive and subjected to the working of back-grinding and dicing, and, especially, is made to be safely produced, transported, stored, and used.

SOLUTION: This pressure-sensitive adhesive is used in fastening the wafer, wherein the pressure-sensitive adhesive contains a gas-generating agent. The gas-generating agent, especially an organic azide compound, is used under a condition satisfying: $EP < 0$ (EP is an explosion propagation-determining function). Thus, the gas-generating agent generates decomposed gas by being irradiated with electromagnetic waves, such as visible light, ultraviolet rays, X-rays, and gamma rays, or electron beam, or alpha rays, especially with the ultraviolet rays, so that the gas-generating agent improves safety of the pressure-sensitive adhesive and makes the wafer easily released from the pressure-sensitive adhesive.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206468

(P2003-206468A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00	4 G 0 6 8
B 0 1 J 7/00		B 0 1 J 7/00	A 4 G 0 7 5
19/12		19/12	C 4 J 0 0 4
C 0 6 B 43/00		C 0 6 B 43/00	4 J 0 4 0
C 0 6 D 5/00		C 0 6 D 5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-7331(P2002-7331)

(22) 出願日 平成14年1月16日 (2002.1.16)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 御手洗 善昭

大分県大分市大字里2620番地 旭化成株式会社内

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 稯 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウエハー固定用粘着剤ならびに加工方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体等のウエハーを粘着剤を用いて固定しバックグラインド及びダイシング加工する際に、加工時は粘着力が強く固定しやすく、かつ該加工後は粘着力が弱く剥離し易いようにし、特に粘着剤の製造、輸送、貯蔵、使用が安全に行われるようにする。

【解決手段】 粘着剤に対して、ガス発生剤、特に有機アジド化合物を伝爆性判定関数 $E P < 0$ 以下の条件で用いることにより、可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線、特に紫外線を照射して分解ガスを発生させ、安全性を向上させると共にウエハーが粘着剤から剥離し易いようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体、セラミックス等のウエハーを固定するための粘着剤であって、反応性化学物質であるガス発生剤を含有し、該含有量が伝爆性を有しない量であることを特徴とする粘着剤。

【請求項2】 ガス発生剤の含有量が伝爆性判定関数 $EP < 0$ であることを特徴とする請求項1記載の粘着剤。

【請求項3】 ガス発生剤の含有量が、 RDX (Trimethylenetrinitramine) の分解熱 Q と分解反応開始温度 T の測定値について、伝爆性判定関数 $EP = \log Q - 0.38 \times \log(T - 25) - 1.67 + \alpha$ の値が 0.45 となるように α の値を決定したとき、 $EP < 0$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の粘着剤。

【請求項4】 ガス発生剤が可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線によってガスを発生するものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤。

【請求項5】 ガス発生剤から発生するガスが窒素ガスであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の粘着剤。

【請求項6】 ガス発生剤がアジド基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の粘着剤。

【請求項7】 ガス発生剤がアジド基を有する有機化合物を含むことを特徴とする請求項6記載の粘着剤。

【請求項8】 ガス発生剤がメチルアジド基を有する有機化合物を含むことを特徴とする請求項7記載の粘着剤。

【請求項9】 粘着剤が紫外線硬化型粘着剤を含むものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の粘着剤。

【請求項10】 粘着剤がフィルム状の基材を用いてシート状またはテープ状にされたことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の粘着剤。

【請求項11】 フィルム状の基材が紫外線を透過することを特徴とする請求項10記載の粘着剤。

【請求項12】 粘着剤層の厚みが $0.005 \sim 1 \text{ mm}$ であることを特徴とする請求項10又は11記載の粘着剤。

【請求項13】 半導体、セラミックス等のウエハーの加工方法であって、請求項1～12のいずれかに記載の粘着剤によってウエハーを固定することと、ウエハーを研磨及び／又は切断することと、可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線によってガス発生剤からガスを発生してウエハーを剥離させることよりなることを特徴とするウエハーの加工方法。

【請求項14】 紫外線によってガス発生剤からガスを発生してウエハーを剥離させることを特徴とする請求項13記載のウエハーの加工方法。

【請求項15】 ウエハーと粘着剤との間に発生したガスによりウエハーを剥離させることを特徴とする請求項13又は14記載のウエハーの加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体、セラミックス等のウエハーを用いた製品を製造する工程において、ウエハープロセス終了後のウエハーを研磨したり、切断（ダイシング）したりする際にウエハーを固定するための粘着剤およびその粘着剤を用いたウエハーの加工方法に関するものである。詳細には、本発明において、セラミックスとはフェライトを含むものであり、また、ウエハーとはセラミックス等の焼結前の成形体を含むものである。

【0002】

【従来の技術】 ウエハーを研磨したり、素子小片に切断して分割するダイシング加工を行ったりするには、ウエハーを予め粘着テープ（バックグランドテープ、ダイシングテープ）に貼り付けて固定し、そのウエハーを研磨し、回転丸刃により素子形状に沿って切断し、その後一つ一つの素子を粘着テープ上よりピックアップしてダイにマウントする、いわゆるダイレクトピックアップ方式がとられている。上記方式をとる場合、ウエハーを予め粘着テープに固定するに際しては固定力（粘着力）が強いことが要求され、逆にピックアップするに際しては粘着力が弱いこと（易剥離性）が要求される。

【0003】 従来、そのような要求に応えるために、紫外線（UV）、または電子線等の電離性放射線の照射により粘着剤層を硬化させることで粘着力を低下させる紫外線硬化型の粘着テープ（例えば特開平1-272130号公報）や、粘着成分に水溶性ポリマーを用いてダイシング後に温水で溶出するタイプの粘着テープが提案されている。現在、半導体等のウエハーの大口径・薄型化が世界的規模で進んでおり、最新の多くのウエハーは外力によって破損し易くなっている。そのため、研磨、ダイシング時やピックアップ時にウエハーに加わる負荷をいかに抑えるかがダイシングテープの新たな課題となっている。例えば、ピックアップ時に完全に粘着力がゼロになる粘着剤の開発が究極の目標となっている（「工業材料」第43巻、第1号、第22～25ページ、1999年）。

【0004】 上記課題を大きく解決するものとして、本発明者は、特開2001-200234号公報「半導体ウエハー固定用の粘着剤ならびに加工方法」に開示される発明を行った。その発明の目的は、ピックアップ時の易剥離性を大きく向上させた半導体固定用の粘着剤を提供するために、ガス発生剤を用い、その発生ガスによってウエハーを剥離させることを特徴としている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ガス発生剤は、しばし

ば反応性化学物質である場合がある。この反応性物質とは、自己反応により或いは他の物質と反応して発熱反応を起こす物質である。これらの物質の中には、火災や爆発の危険性をもつものがある。従って、粘着剤の中にガス発生剤を配合する場合に、安全性を向上させるための技術開発は重要である。本発明は、ウエハーの固定用粘着剤として、ピックアップ時の易剥離性を大きく向上させるとともに、火災や爆発の危険性のない安全な粘着剤を提供することを目的とする。また、本発明は、ウエハーの加工方法として、ピックアップ時の易剥離性を大きく向上させるとともに、火災や爆発の危険性のない安全な加工方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】火災や爆発のような発熱反応に関係する基本的な因子として、反応熱 Q と反応開始温度 T が考えられる。例えば、反応性物質の伝爆においては、一旦反応性物質が一定の反応熱 Q を発生すると、隣接する未反応物質は反応開始温度 T 以上に加熱されて反応を開始し、次から次へと伝播する。これが反応性化学物質の伝爆性である。本発明は、粘着剤に反応性物質であるガス発生剤を配合する場合に、配合の量について、粘着剤の製造、輸送、貯蔵、使用時の安全性を確保するために、粘着剤が前記伝爆性を有しないよう、後述する伝爆性判定関数 $EP < 0$ にすることが良く、かつ、このようにして得られた粘着剤は、伝爆性を有せずして優れた易剥離性を発揮し得ることを知見して発明を完成するに至ったものである。

【0007】本発明の態様は、以下の通りである。

(1) 半導体、セラミックス等のウエハーを固定するための粘着剤であって、反応性化学物質であるガス発生剤を含有し、該含有量が伝爆性を有しない量であることを特徴とする粘着剤。

(2) ガス発生剤の含有量が伝爆性判定関数 $EP < 0$ であることを特徴とする上記(1)記載の粘着剤。

(3) ガス発生剤の含有量が、 RDX (Trimethylenetrinitramine) の分解熱 Q と分解反応開始温度 T の測定値について、伝爆性判定関数 $EP = \log Q - 0.38 \times \log (T - 25) - 1.67 + \alpha$ の値が 0.45 となるように α の値を決定したとき、 $EP < 0$ であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の粘着剤。

(4) ガス発生剤が可視光線、紫外線、 X 線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線によってガスを発生するものであることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の粘着剤。

(5) ガス発生剤から発生するガスが窒素ガスであることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の粘着剤。

(6) ガス発生剤がアジド基を有する化合物を含むことを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の粘着剤。

(7) ガス発生剤がアジド基を有する有機化合物を含むことを特徴とする上記(6)記載の粘着剤。

(8) ガス発生剤がメチルアジド基を有する有機化合物を含むことを特徴とする上記(7)記載の粘着剤。

(9) 粘着剤が紫外線硬化型粘着剤を含むものであることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の粘着剤。

【0008】(10) 粘着剤がフィルム状の基材を用いてシート状またはテープ状にされたことを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の粘着剤。

(11) フィルム状の基材が紫外線を透過することを特徴とする上記(10)記載の粘着剤。

(12) 粘着剤層の厚みが $0.005 \sim 1 \text{ mm}$ であることを特徴とする上記(10)又は(11)記載の粘着剤。

(13) 半導体、セラミックス等のウエハーの加工方法であって、上記(1)～(12)のいずれかに記載の粘着剤によってウエハーを固定することと、ウエハーを研磨及び／又は切断することと、可視光線、紫外線、 X 線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線によってガス発生剤からガスを発生してウエハーを剥離させることよりなることを特徴とするウエハーの加工方法。

(14) 紫外線によってガス発生剤からガスを発生してウエハーを剥離させることを特徴とする上記(13)記載のウエハーの加工方法。

(15) ウエハーと粘着剤との間に発生したガスによりウエハーを剥離させることを特徴とする上記(13)又は(14)記載のウエハーの加工方法。

【0009】以下、本発明について更に詳細に説明する。なお、本発明において、対数はすべて常用対数を用いている。反応性物質の分解熱 Q と分解の反応開始温度 T を同時に微量の試料を用いて測定する方法としてDSC (示差走査熱量測定) 試験法やDTA (示差熱分析) 試験法が知られている。伝爆性判定関数 EP とは、分解熱 Q と分解開始温度 T の関数として表され、 Q と T の測定値から 0 未満なら伝爆性はない、また、 0 以上なら伝爆性があると判定される関数のことである。この伝爆性判定関数 EP は、例えば、「工業火災」第48巻、第5号(工業火災協会1987年)第311～315ページ「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(第一報)」DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定」に記載されており、また、「反応性化学物質と火工品の安全」(株式会社大成出版社刊、編者吉田忠雄・田村昌三、1988年)第104～105ページにも紹介されている。

【0010】例えば、前記「工業火災」第48巻、第5号に記載される通り、多くの反応性物質についてDSC試験法を用いて分解熱 Q と分解反応開始温度 T を測定すると、 $\log Q$ を縦軸、 $\log (T - 25)$ を横軸とする座標上のどこに位置するかによって、伝爆性がある物質と伝爆性がない物質とは一つの直線によって明確に二

つの領域に分かれる。この直線は、前記「工業火薬」第48巻、第5号によれば、 $\log Q = 0.38 \times \log (T - 25) + 1.67$ である。この直線より上にある*

$$EP = \log Q - 0.38 \times \log (T - 25) - 1.67 \quad \dots (1)$$

で表される伝爆性判定関数EPとして用いた場合に、EPが0未満なら伝爆性はない、また、0以上なら伝爆性があると判定される。

【0011】前記「工業火薬」第48巻、第5号に記載されるように、反応熱Qについては、測定器や測定者によって得られる数値に偏りが見られる場合がある。従って、式(1)を用いた伝爆性判定法を任意の反応性物質について適用する場合には、Qの標準化およびEPの正しい式の作成を行う必要がある。このQの標準化およびEPの正しい式の作成については、【発明の実施の形態】においても後述するが、例えば、以下のようにして行う。即ち、前記「工業火薬」第48巻、第5号に掲載される「Table. 1 Estimation of Explosion propagation and shock sensitivity from DSC data」の論文中的物質RDX〔Trimethylenetrinitramine、スベック(MIL-DTL-398D、タイプA)〕を標準物質として用いる。本物質はスベックが明確に規定されるため標準物質とするのに適している。

【0012】セイコー電子工業株式会社製DSC測定装置でアルミ製容器(ピンホール)を用い、気中雰囲気下、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、試料量数mgの条件で、3回繰返し測定し、QとTの値をそれぞれ3つ取得し、式(1)を用いて、平均の伝爆性判定関数EPの値を得、得られたEPの値と前記「Table. 1」中のEPの値を比較し、「Table. 1」のEPの値と一致するように式(1)を補正する。本発明において、粘着剤にガス発生剤を含有させるには、その配合割合を、含有量が伝爆性判定関数EP<0となる範囲で、必要に応じて粘着力、易剥離性の程度を考慮して決める。EPの値は、 $-0.5 \sim 0$ 未満であることがより好ましく、 $-0.25 \sim -0.01$ であることがより好ましい。

【0013】ガス発生剤としては、ウエハーに対して機械的・熱的負荷が加わらないように、可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線によってガスを発生するものなら特に制限されない。特に、紫外線によってガスを発生するものが好ましい。かかるガス発生剤としては、アジド基を有する化合物を含むものが好ましい。アジド基は電離性放射線、特に紫外線等を吸収すると、分解して安定な窒素分子をガスとして放出するからである。紫外線のうち波長の極めて短い一部の真空紫外線やX線、 γ 線、電子線のうち極めて高エネルギーの β 線、及び α 線は、電離性放射線として取扱注意を要する場合が多い。本発明においては、電離性放射線ではないが作用エネルギーの比較的高い、可視光線若しくはこれより短波長の電磁波、特に波長100~400nmの紫外線、中でも波長200~350

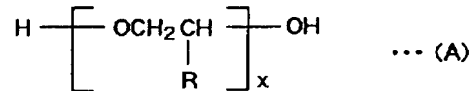
*物質は伝爆性を有し、この直線より下にある物質は伝爆性を有しない。従って、

nmの紫外線によってガスを発生するものが好ましい。

【0014】かかるガス発生剤としては、アジド基を有する化合物を含むものが好ましい。アジド基は可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線、特に紫外線等を吸収すると、分解して安定な窒素分子をガスとして放出するからである。アジド基を有する化合物は、具体的に化学式を特定する資料として、A. M. Helmy等が「20th Joint Propulsion Conference (Ohio, 1984)」にて講演した標題「Investigation of New Energetic Ingredient for Minimum Signature Propellants」の紀要の2頁右欄下段「1. アジド置換ポリエーテルプレポリマー」及び8頁表5に記載されるアジド基含有有機化合物が知られている。特に、アジド基を有する有機化合物は、他成分と混合してシート化する場合、均一化しやすいので好ましい。特に合成のし易さ、取扱性(安全性)等からメチルアジド(Methylazido)基を有する有機化合物がより好ましい。例えば、GAP (Glycidyl Azido Polymer)、AMMO (3-azidomethyl-3-methyloxetane)、BAMO (3,3-bis azidomethyl oxetane)等が挙げられる。

【0015】特に、GAPについては、米国特許第4,268,450号明細書に記載される合成方法で製造することができる。下記式(A)で表されるヒドロキシ末端脂肪族ポリエーテルを挙げることができ、例えば分子量=約2500、両末端OH基含有のものである。

【化1】



(ただし、xは10~60、好ましくは20~40の整数であり、Rは $-(\text{CH}_2)_n\text{N}_3$ 又は $-\text{CH}_2\text{CHN}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ で示されるアルキルアジド基、好ましくはメチルアジド基であり、nは1~5の整数である)

メチルアジド基を有する有機化合物の紫外線による分解の機構は、本発明者等が、取り扱い安全性の面で検討した結果を公開している(「工業火薬」第51巻、第4号(工業火薬協会、1990年)第240~245ページ参照)。このようにしてウエハーと粘着剤の間にガスを放出すると、ウエハーと粘着剤の接触面積は減少し、或いはガス圧により界面剥離を促すことにより、粘着剤の易剥離性を大幅に向上させることができるのである。

【0016】本発明に使用する粘着剤に併用するものとしては、光透過性或いは電子線等の透過性、特に光透過性のあるものなら特に制限されないが、例えばゴム系粘着剤(ポリイソブチレン、ブチルゴム等の不飽和ゴム；

エチレン-プロピレン（-ジエン）共重合体ゴム、オレフィンブロック共重合ゴム、アクリルゴム等の飽和ゴム等）、アクリル系粘着剤（アクリル酸エステルと官能基含有モノマーとの共重合体等）、光重合性オリゴマー型粘着剤（骨格にポリエーテル、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン等で形成される。官能基として例えばアクリロイル基（ $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ ）、メタクリロイル基（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ ）が2個以上付加しているものが良い。具体的には、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられ、紫外線硬化性樹脂の代表的なものとして知られている。光ファイバや電線の保護被覆として汎用されている）や、ポリエーテル系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリウレタン系粘着剤等を挙げることができる。

【0017】紫外線硬化型粘着剤としては、例えば、(a) アクリル系粘着剤（エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート等の共重合体）及び／又はポリエーテル系粘着剤及び／又はポリエステル系粘着剤と (b) 光重合性オリゴマー（上記紫外線硬化性樹脂；ウレタン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリブタジエン系等の種々のオリゴマー）と (c) 必要に応じて光開始剤（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、キサントン類等）と (d) 必要に応じて架橋剤（エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤等）とをブレンドして調整されたものを挙げることができる。更に、該紫外線硬化型粘着剤には、(e) 紫外線硬化性の他の化合物、例えば脂肪族ポリオールのアクリレート等を併用できる。

【0018】また、本発明に使用する粘着剤としては、可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線、特に紫外線の照射により粘着剤層が硬化し、三次元網状構造を生成でき適度の可とう性を付与できる紫外線硬化型粘着剤が望ましい。前述したように、一般に紫外線硬化型粘着剤は、研磨やダイシング等の加工時に高い粘着力を有し、紫外線照射により硬化してウェハーと粘着テープとの粘着力を低下させることができるから好ましいのである。

【0019】本発明の粘着剤は、実用上フィルム状の基材を用いてシート状またはテープ状にされて提供されることが好ましい。具体的に、基材としては、光透過性を有するシート状またはテープ（フィルム）状のゴム又は熱可塑性樹脂ならば特に制限されないが、例えば紫外線照射により粘着剤を硬化させる場合には、紫外線透過性*

一回目 $T=209.9^{\circ}\text{C}$ $Q=517\text{Cal/g}$ $EP=0.18$

二回目 $T=210.7^{\circ}\text{C}$ $Q=522\text{Cal/g}$ $EP=0.19$

三回目 $T=209.3^{\circ}\text{C}$ $Q=472\text{Cal/g}$ $EP=0.14$

平均 $EP=0.17$ となった。

*のシートまたはテープ（フィルム）を用いることが望ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、アイオノマー、ポリブテン-1、エチレン-酢酸ビニル系共重合体等のポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、PMMAフィルム等の光透過性のある樹脂又はゴムフィルムを挙げることができる。

【0020】本発明の粘着剤をシート状にする場合またはテープ状にする場合は、例えば、紫外線透過基材でできたフィルム上に粘着剤層を形成すればよい。その基材の厚みは、通常 $10\sim200\mu\text{m}$ 程度とするのが望ましい。その際、粘着剤層の厚みは、発生ガスを有効に利用するために $0.005\sim1\text{mm}$ とすることが好ましく、 $0.01\sim0.5\text{mm}$ とすることがより好ましい。本発明の粘着剤を用いたウェハーの加工方法は、前記したように紫外線等の電磁波等によって、粘着剤層が硬化し粘着力が低下すると共に、粘着剤中に含まれるガス発生剤からガスを発生させてウェハーを剥離させるものであるが、従来用いられている紫外線硬化型粘着テープで使用される装置をそのまま利用して実施できるなど利点が多い。本発明において、粘着剤に可視光線、紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線、特に紫外線を施す場合には、その照射量は紫外線硬化型粘着剤の主要基材や添加する光重合性オリゴマー等の種類、及びそれらの量等によって異なり一義的に規定できないが、一般には、照射する可視光線や紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、若しくは電子線、若しくは α 線の照射量をコントロールすることによって10秒程度で十分である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について更に具体的に説明する。本発明の効果を実証するために、以下の実験を実施した。即ち、ガス発生剤としてアジ基含有化合物を、種々の紫外線硬化型粘着剤と併用した場合の紫外線照射によるガス発生特性、および単独で用いた場合の紫外線照射によるガス発生特性を検証した。実施例、比較例についての検証実験を行う前に、伝爆性判定関数EPに用いる分解熱Qについて、前記「工業火薬」第48巻、第5号に掲載されるTable 1の中の物質であるRDXを用いて標準化を行った。このRDXについて、DSC分析をセイコー電子工業株式会社製DSC-220Cで実施し（アルミ容器ピンホール、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）、分解熱Q、発熱開始温度Tを測定し、更に α 値を算出して、EPの値を得た。

50 【0022】本値について、前記「工業火薬」第48

巻、第5号の前記Table. 1に掲載された値である $T=214^{\circ}\text{C}$ 、 $Q=968\text{Cal/g}$ 、 $EP=0.45$ と比較し、前記式(1)について、0.28正の方向に補正することで Q の標準化および EP の正しい式の作成を行った。この Q 値の差については、「工業火薬」第49巻、第1号(工業火薬協会1988年)第47~52ページ*

$$EP = \log Q - 0.38 \times \log (T - 25) - 1.67 + 0.28$$

ここで、 $EP=0.45$ の場合、 α 値=0.28が算出された。

【0023】

【実施例】まず、米国特許第4,268,450号の開示に従ってGAPポリマーを合成した。本実施例・比較例を通して、ガス発生剤として分子量約2500、両末端OH基含有のGAPポリマー(Glycidyl Azido Polymer)を使用した。

(実施例1) 上記GAPポリマーに対して、粘着剤として大日本インキ化学工業株式会社製のポリエステルポリオール(ODX688と106の7/3混合物)を用い、GAPと夫々7/3、5/5、3/7の比で混合し、DSC測定を実施した。その結果、(i)GAP7/ODX3では、 $T=190.6^{\circ}\text{C}$ 、 $Q=337\text{Cal/g}$ 、 $EP=0.29$ となり、(ii)GAP5/ODX5では、 $T=184^{\circ}\text{C}$ 、 $Q=257\text{Cal/g}$ 、 $EP=0.18$ となり、(iii)GAP3/ODX7では、 $T=189.4^{\circ}\text{C}$ 、 $Q=160\text{Cal/g}$ 、 $EP=-0.03$ となった。従って、GAP(アジド基含有ポリマー)の含有率が(i)、(ii)の場合(30重量%を超える場合;比較例)には、伝爆性判定関数 $EP>0$ となり伝爆性有りとなるのに対して、GAPの含有率が(iii)の場合(30%以下の場合;実施例)には、伝爆性判定関数 $EP<0$ となり伝爆性なしであることを確認した。

【0024】(実施例2) 実施例1で使用した上記GAP3/ODX7の組成物(iii)100gに対して、IPDI(イソホロンジソシアネート)8.6gとTPA-100(ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト物(旭化成株式会社製))3.4gとを均一混合し、テフロン(登録商標)シート基材上に薄く延ばし(約2.4mm厚)、 60°C で加温して硬化させた。室温に冷却後にガラス板を乗せて密着させて、粘着剤を製造した。この場合、実施例1の(iii)の場合に比較して、粘着剤としてポリエステルポリオールポリマー(ODX7)に硬化剤等が添加されるので、GAPの含有率は30%を更に下回るはずであり、伝爆性判定関数 $EP<0$ となり伝爆性なしであることが期待され、以下の実験がその事実を裏付けている。

【0025】この粘着剤にその状態で紫外線照射(115V、60Hz、0.16A)を照射し、粘着剤の状態を観察した結果、数分後、密着面が内部から発生したガスにより、剥がれて一部浮き上がる状態になった。非常に

*「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(第2報)複数のDSC及びDTAデータの比較検討」では、測定によって最大 Q の値で2.5倍程度のばらつきがあるとしており、補正精度が許容できると判断した。よって以下の実施例では、式(1)を次の式(2)のように補正して用いることとした。

(2)

注目すべきこととして、本実施例では、テフロンシートを離型のために用いたが、テフロンシートとポリマー硬化物の界面は、本実験に用いたガラス板(18×18mm)よりも大きな面積の剥離が生じていた。発生した気泡の数は、1平方cmで数十個(殆どが約1~2mmの直径)であり、発生したガスは、有機アジドの分散性の均一性が高いため、偏りによる気泡形成よりも、ポリマーとガラス板、テフロンシートとの界面に多く生じ、本発明の目的に添って極めて有効であることを確認した。この実験を通して、気泡形成には粘着剤層が1mm以下の厚みであることが良いことが確認され、1mm以下でポリマー硬化物(粘着剤)層を形成することにより、発生ガスを界面剥離により有効に利用できることを確認した。

【0026】(比較例1) 実施例1で使用したGAPポリマーを平らに(約3mm)延ばし、上部に顕微鏡用カバーガラス板(18×18mm)を乗せ、上部から実施例2と同様に紫外線照射を行った。その結果、ガラス板とポリマーの間に窒素ガスと推定される気泡が多数発生することを確認した。この場合には、GAPポリマーの含有量は100%となる。次に、この物質のDSC分析をセイコー電子工業株式会社製DSC-220Cで実施し(ピンホール、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)、分解熱 Q 、発熱開始温度 T を測定し、 EP を得た。その結果、 $Q=568\text{Cal/g}$ 、 $T=181.5^{\circ}\text{C}$ から、 $EP=0.53$ であり、 $EP>0$ となるので伝爆性有りと判定であった。

【0027】(比較例2) 実施例1で使用したGAPポリマー100gにIPDI(イソホロンジソシアネート)3.6gとTPA-100(ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト物(旭化成株式会社製))8.7g入れ、均一混合した後薄く延ばし、約 60°C で加温して硬化させ、その状態でガラス板を乗せて密着させた。その状態で紫外線を比較例1と同様に照射し、状態を観察した結果、数分後、密着面が内部から発生したガスにより剥がれて一部浮き上がるような状態となった。この場合には、GAPポリマーに硬化剤等が添加されるので、GAPポリマーの含有量は89%と計算され、実施例1で言う30%の臨界値を大きく上回る。この硬化物のDSC測定を実施し、 $Q=490\text{Cal/g}$ 、 $T=182^{\circ}\text{C}$ を得た。 $EP=0.50$ であり、伝爆性有りの判定であった。

(考察) 比較例1、2の結果から、粘着剤の粘度を増大

11

(硬化)させるために、IPDI (イソホロンジイソシアネート)、TPA-100 (ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト物 (旭化成株式会社製)) を入れることは、より伝爆性判定関数EPを低減させることも分かる。

【0028】 (比較例3) 実施例1で使用したGAPポリマーを含有率50% (実施例1の (e) に対応) で紫外線照射後、ガス発生剤による剥離特性を有するかどうかについての確認実験を、旭化成株式会社製APR樹脂 (感光性樹脂、カルボン酸変性したポリウレタン樹脂) に対して50:50の割合で混合し、比較例2と同様に薄く延ばし、ガラス板を置き、紫外線を照射した。その場合、GAPポリマーの含有率は、粘着剤としてポリエステルポリオールポリマー (ODX5) に更にAPR樹脂50%が加わるのであるから、実施例1におけるGAPの臨界値30%に近い数値になるはずである。その結果、ポリマーの硬化中及び硬化後もガスの発生が見られた。その後、太陽光 (可視光線) に約30分間曝した結果、ガラス板とポリマーの一部剥離が観察され、手で力を加えると容易に外すことができた。しかしながら、本混合物は、77℃から61Cal/g、178℃から173Cal/g、287℃から123Cal/gの発熱が認められたため、EPを判定すると0.31、即ちEP>0となり、伝爆性有りとの結果になった。この結果*

12

*は、用いたAPR樹脂が308℃から発熱を生じることから、伝爆性に影響したものと推察した。

【0029】 (比較例4) 比較例3と同じ方法で、実施例1で使用したGAPポリマーを、APR樹脂の代わりにPPG (ポリプロピレングリコール) を用いて実験した。ガラス板とポリマーは密着したまま硬化しており、ガラス板を割ることなしに手で外すことはできそうにない状態であった。

【0030】

10 【発明の効果】 以上説明したように、本発明は、半導体等のウェハーを固定するための粘着剤及びその粘着剤を用いたウェハーの加工方法として、粘着剤にガス発生剤を含ませることにより、ウェハーを固定して研磨したりダイシングしたりして後、ウェハーを剥離させることを非常に容易としたものである。また、本発明では、ガス発生剤として有機アジド化合物等を用いることにより、可視光線、紫外線、X線、γ線等の電磁波、若しくは電子線、若しくはα線、特に紫外線等を照射した場合に、ガスを放出し、ウェハーに機械的、熱的負荷をかけないで剥離させることを極めて容易としたものである。特に、本発明においては、反応性化学物質を含有させた場合に、ウェハーの剥離効果が伝爆性判定関数EP<0となる低い含有率でも出現することを見出し、安全性を向上させたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
			11/06
H 0 1 L 21/301		H 0 1 L 21/304	6 2 2 J
	6 2 2		21/78 M

Fターム (参考) 4G068 DA03 DA10 DB13 DB15 DB23
DD20

4G075 AA03 AA62 BA05 BB05 BD11
CA33 CA38 CA39 CA51

4J004 AA17 AB01 FA05 FA08

4J040 HC13 JA09 JB09 NA20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.